



HAL
open science

Méthodologie d'étude et de modélisation de la déphosphatation d'effluents aqueux

Ludovic Montastruc, Serge Domenech, Luc Pibouleau, Catherine Azzaro-Pantel

► To cite this version:

Ludovic Montastruc, Serge Domenech, Luc Pibouleau, Catherine Azzaro-Pantel. Méthodologie d'étude et de modélisation de la déphosphatation d'effluents aqueux. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2005, 8 (4), pp.742-754. hal-03482670

HAL Id: hal-03482670

<https://hal.science/hal-03482670>

Submitted on 16 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MÉTHODOLOGIE D'ÉTUDE ET DE MODÉLISATION DE LA DÉPHOSPHATATION D'EFFLUENTS AQUEUX

L. Montastruc^{1*}, S. Domenech², L. Pibouleau², C. Azzaro-Pantel²

1. Polytech'Lille, avenue P. Langevin, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

2. Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503, INPT/UPS/CNRS), 5, rue Paulin Talabot, 31106 Toulouse Cedex 1, France

En raison de l'impact des phosphates sur la pollution des eaux, un procédé de récupération par précipitation d'un phosphate de calcium a été développé. Le réacteur du procédé est un lit fluidisé, dans lequel le phosphate précipite en continu et s'enrobe sur des grains de sable. Le pilote réalisé permet de traiter des débits de rejet aqueux synthétique ($[P]_{in}=50$ mg/l) de l'ordre de 0,1 m³/h. La méthodologie découple les phénomènes physico-chimiques présents. La précipitation dans le lit fluidisé est modélisée à l'aide de concepts thermodynamiques tenant compte des différents phosphates de calcium susceptibles de précipiter en fonction des conditions opératoires (pH, [P], [Ca], T). L'enrobage est modélisé par une réaction cinétique du premier ordre entre les fines et les grains de sable, couplée avec un réseau de réacteurs idéaux traduisant l'hydrodynamique du système.

Due to phosphorus impact on water pollution, a P-recovery process by calcium phosphate precipitation was developed. The reactor process is a fluidized bed in which phosphate precipitates continuously and coats sand grains. The pilot unit can treat synthetic wastewater flow rates ($[P] = 50$ mg/l) of about 0.1 m³/h. A two-stage methodology is proposed to understand the physicochemical phenomena. Fluidized bed precipitation modeling involves thermodynamical concepts taking into account the various calcium phosphates that can precipitate vs. operating conditions (PH, [P], [Ca], T). Coating modeling is performed by a first-order kinetics reaction between fines and sand grains, combined with a network of ideal reactors representing system hydrodynamics.

Mots clés : déphosphatation, précipitation, lit fluidisé, modélisation, optimisation

La protection de l'environnement et la prévention de la pollution ont un coût croissant, surtout avec la mise en place de normes de rejet de plus en plus sévères. Dans ce contexte, la réduction des apports phosphorés des eaux usées régie par la Directive Européenne de 1991, est considérée comme le facteur clé de la lutte contre l'eutrophisation des rivières et des lacs. Cet article est consacré à l'étude d'un procédé de récupération du phosphore par précipitation de phosphates de calcium. Plus particulièrement, le travail concerne la conception d'un réacteur de déphosphatation d'effluents aqueux fonctionnant en lit fluidisé de sable. La maîtrise d'un procédé et la détermination des conditions opératoires optimales de fonctionnement impliquent généralement le développement de modèles et le recours à des techniques d'optimisation. Cette approche présente l'avantage d'élaborer un corps de doctrine rationnel qui traduit les mécanismes physico-chimiques impliqués dans l'opération et réduit progressivement l'importance des campagnes d'essais nécessaires pour le traitement des cas nouveaux. Ainsi, l'idée directrice de ce travail

est la mise en place d'une méthodologie de développement d'un pilote de déphosphatation d'effluents aqueux, facilement transposable à d'autres procédés de dépollution. La démarche utilisée pour concevoir, développer et mettre en œuvre un procédé de déphosphatation d'effluents aqueux est décrite.

MODÉLISATION

Il ressort d'une analyse bibliographique [Annexe 1] que les phénomènes de précipitation des phosphates de calcium en lit fluidisé sont relativement complexes et ont été abordés, hormis l'étude de Seckler (1994) surtout du point de vue expérimental. Plus généralement la démarche entreprise s'inscrivait dans une tendance de réduction des campagnes d'essais habituellement

* Auteur auquel la correspondance peut être envoyée.
Adresse courriel : Ludovic.Montastruc@polytech-lille.fr

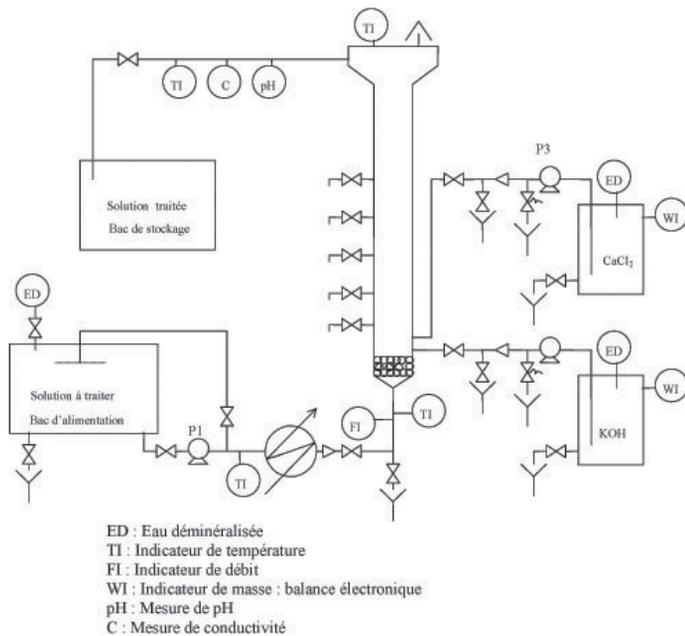


Figure 1. Schéma détaillé du pilote

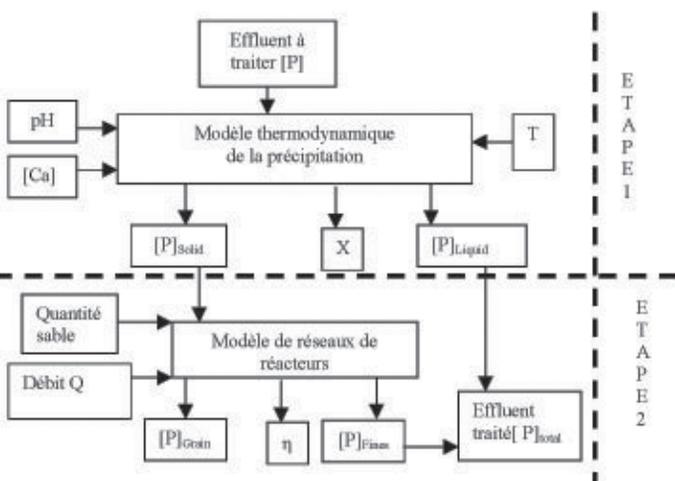


Figure 2. Modélisation à deux niveaux pour le lit fluidisé de déphosphatation

utilisées pour concevoir, modéliser et optimiser des procédés industriels. Simultanément, des démarches d'élaboration de modèles et des essais expérimentaux judicieusement choisis ont été entrepris. L'installation est décrite sur la Figure 1.

Dans ce travail, une méthodologie basée sur une modélisation à deux niveaux a été développée afin de prédire l'efficacité du procédé quelle que soit la concentration de l'effluent à traiter (Figure 2) (Montastruc et al., 2003b).

Niveau 1 de modélisation

Le premier niveau de modélisation a pour objectif la détermination du taux de conversion du phosphate. Il est basé sur la prédiction de l'équilibre du système d'étude.

Les équations du modèle ont pour but de déterminer des courbes d'équilibres relatives à l'évolution du taux de conversion

du phosphate en fonction du pH. Elles impliquent l'équation de sursaturation de l'espèce qui précipite, les bilans de conservation de matière (Phosphate et Calcium) ainsi que la relation d'électroneutralité. Lors de cette précipitation, les espèces considérées dans le milieu aqueux sont, d'une part, pour l'acide phosphorique, H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , et d'autre part, la concentration en Ca^{2+} et les sels de calcium correspondants.

L'équation de la réaction de précipitation de l'ACP (Amorphous Calcium Phosphate) est la suivante :



La sursaturation de l'espèce ACP est définie par le paramètre β tel que :

$$\beta_{ACP} = \frac{1}{5} \ln \left(\frac{([Ca^{2+}] \lambda_{Ca^{2+}})^3 ([PO_4^{3-}] \lambda_{PO_4^{3-}})^2}{Ks_{ACP}} \right) \quad (2)$$

où λ désigne le coefficient d'activité de l'ion considéré et Ks_{ACP} le produit de solubilité de l'ACP

L'équation de la réaction de précipitation de DCPD (Phosphate Dicalcique Dihydraté) a lieu selon :



De même, on définit la sursaturation de l'espèce DCPD :

$$\beta_{DCPD} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{([Ca^{2+}] \lambda_{Ca^{2+}}) ([HPO_4^{2-}] \lambda_{HPO_4^{2-}})}{Ks_{DCPD}} \right) \quad (4)$$

Les équations du modèle sont finalement résolues selon le schéma proposé dans la Figure 3. Dans le modèle, toutes les relations d'équilibres de K_1 à K_w sont transformées de façon à ce que chaque espèce soit exprimée uniquement en fonction des concentrations $[Ca^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$ et $[H^+]$. Le système à résoudre lors de la précipitation de l'ACP comporte 12 équations non linéaires avec 12 inconnues (11 concentrations d'espèces aqueuses et un taux de conversion). Pour simplifier la résolution numérique en raison d'une initialisation délicate, le nombre d'équations est ramené aux quatre équations de bilans et les inconnues du système sont uniquement les concentrations $[Ca^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$, $[H^+]$ et le taux de conversion en phosphate. Ce système d'équations est résolu par une méthode classique de Newton-Raphson pour différentes concentrations KOH afin d'analyser l'influence du pH sur le taux de conversion. L'alimentation en calcium se fait par l'intermédiaire de $CaCl_2$: par conséquent, une concentration en Cl^- est égale au double de celle de Ca^{2+} initiale. Après précipitation de la phase ACP, la sursaturation de la phase DCPD est calculée. Si cette dernière est supérieure à zéro, cela signifie que potentiellement, la phase DCPD peut précipiter. Les notations suivantes (cf. Tableau 1) ont été adoptées pour les constantes d'équilibre du système $Ca-PO_4-H_2O$:

Dans le cadre de ce travail, l'analyse du système modèle $Ca-PO_4-H_2O$ a permis de déterminer les espèces de calcium susceptibles de précipiter (Montastruc et al., 2003a) :

- pour un pH supérieur à la valeur seuil de 7,4, le schéma de précipitation conduit à la présence unique de l'ACP;

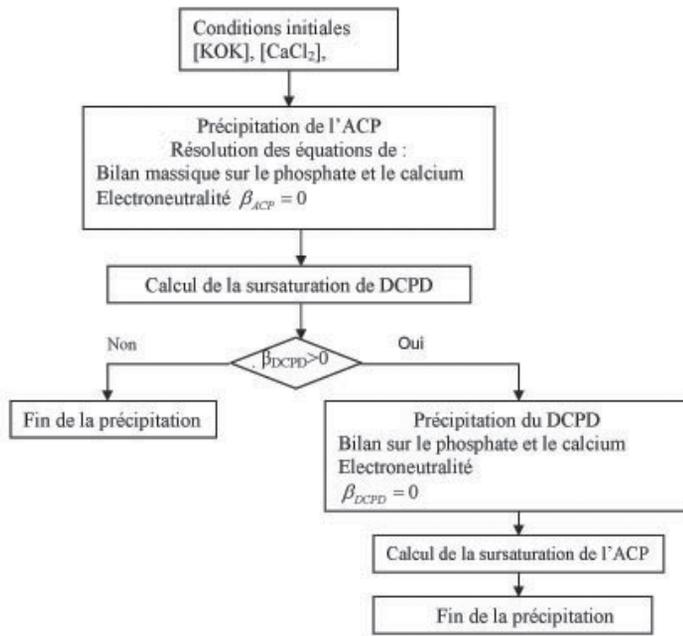


Figure 3. Organigramme du modèle de précipitation des phosphates de calcium

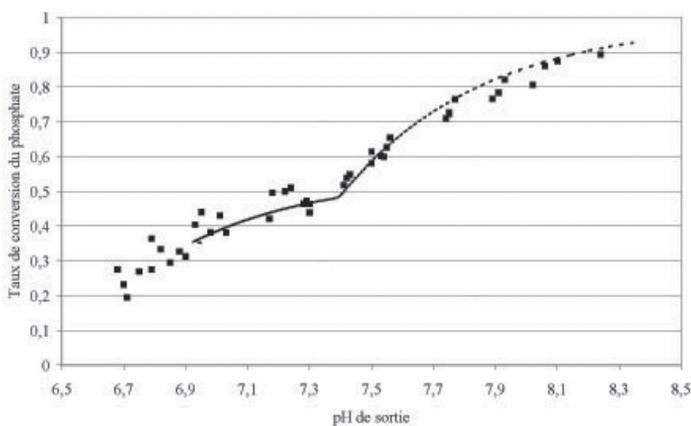


Figure 4. Validation des points expérimentaux par le modèle d'équilibre

- pour un pH inférieur à cette valeur, les mécanismes de précipitation sont plus complexes et impliquent la présence de l'ACP et du DCPD.

Les conditions expérimentales mettent en œuvre une concentration en phosphore de 50 mg.L^{-1} et un rapport Ca/P de 3. Il est important de préciser que la validation des pKs est réalisée sur le taux de conversion en phosphore en phase aqueuse pour différents pH. Sur la Figure 4., les points expérimentaux sont représentés par des carrés tandis que le trait continu représente les résultats du modèle. On identifie le pKs de l'ACP à 25,34 tandis que celui du DCPD est de 6,30.

La modélisation a confirmé qu'il était important de disposer d'un ensemble de valeurs cohérentes pour les constantes d'équilibres tant en phases liquide que solide (Montastruc et al., 2002b). Les constantes d'équilibres relatives au système Ca-PO₄-H₂O peuvent être classées en deux groupes : les constantes concernant la phase aqueuse et celles relatives à la phase solide.

Tableau 1. Constantes d'équilibre pour le système

$$\text{Ca-PO}_4\text{-H}_2\text{O}, K_i = \frac{(A_i)(B_i)}{(AB_i)}$$

K_i	A_i	B_i	AB_i
K_1	H^+	H_2PO_4^-	H_3PO_4
K_2	H^+	HPO_4^{2-}	H_2PO_4^-
K_3	H^+	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}
K_4	Ca^{2+}	H_2PO_4^-	$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$
K_5	Ca^{2+}	HPO_4^{2-}	CaHPO_4
K_6	Ca^{2+}	PO_4^{3-}	CaPO_4^+
K_7	Ca^{2+}	OH^-	CaOH^+
K_w	H^+	OH^-	H_2O

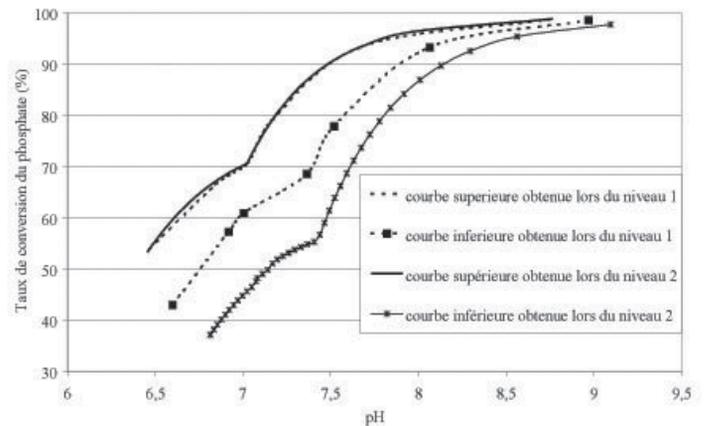


Figure 5. Influence des constantes d'équilibre sur la précipitation

L'influence des 8 paramètres pris en compte (6 en phase aqueuse (cf. Tableau1) et 2 en phase solide) a été évaluée à l'aide d'un plan d'expériences à deux niveaux afin de réduire le nombre de simulations. Le premier niveau concerne uniquement des constantes d'équilibres relatives à la phase liquide. Des résultats ont ainsi montré que certaines constantes d'équilibres à savoir $\{K_1, K_4, K_6, K_7\}$ n'avaient aucune influence sur les courbes d'équilibres. Lors du deuxième niveau de planification, l'étude a porté sur l'ensemble des constantes d'équilibres $\{K_2, K_3, K_5, pK_{s_ACP}, pK_{s_DCPD}\}$. L'influence des constantes d'équilibre de la phase liquide sur la courbe d'équilibre liquide-solide a été étudiée à l'aide des valeurs trouvées dans la littérature (Vieillard, 1978). Les différences entre les valeurs des constantes d'équilibre de la phase solide trouvées dans la littérature étant notables, une incertitude de 2 % sur la valeur du pK_{s_ACP} et de 2 % sur la valeur du pK_{s_DCPD} a été prise en compte, soit :

$$25,19 \leq pK_{s_ACP} \leq 25,70$$

$$6,38 \leq pK_{s_DCPD} \leq 6,54$$

Sur la Figure 5 selon le pH utilisé, on constate qu'une incertitude de 2 % sur la valeur des constantes d'équilibres a un impact majeur sur le taux de conversion. Ainsi, les écarts les plus importants sont observés pour des valeurs de pH inférieures à 8.

Tableau 2. Calcul de la masse de sable (T = 20 °C et Taux de conversion de 98 %)

Diamètre des grains de sable (µm)	Diamètre de la colonne D (cm)	Porosité du lit (%)	Hauteur du lit H (m) (calculée par le	Masse de sable (kg) (déduite de H) modèle)	Commentaires sur le rapport H/D
325	5	67	28	43	irréalisable
325	10	44	4,1	43	peu acceptable
200	5	80	10,5	10	irréalisable
200	10	56	1,2	10	acceptable
200	15	43	0,4	10	très acceptable
150	5	>100			impossible
150	10	63	0,6	4,3	très acceptable
150	15	50	0,2	4,3	acceptable

Parallèlement, l'importance du choix d'un modèle de coefficient d'activité a été observée. Une méthode basée sur les techniques de planification d'expériences a permis de quantifier la sensibilité des paramètres des modèles sophistiqués sur le calcul des coefficients d'activité, de type Debye-Huckel, Bromley ou Pitzer, pour lesquels l'acquisition de nombreux paramètres constitue souvent un verrou pour leur utilisation systématique.

Plusieurs modèles de coefficients d'activités (Zematis, 1986) selon le domaine de variation de force ionique ont été établis. Dans la gamme de force ionique considérée, deux modèles simples sont couramment employés, respectivement celui de Davies et celui de Debye-Huckel (Zematis, 1986). Le modèle de Davies, souvent utilisé dans le système étudié (Seclker, 1994) ne nous semble pas judicieux car il ne tient pas compte de la physico-chimie de chaque ion présent dans le milieu. Le modèle de Debye-Huckel a été retenu dans une première approche. Son avantage est de permettre de faire varier les coefficients d'activités suivant les ions à travers leurs rayons hydratés. Il prend en compte le fait que les ions ne peuvent se rapprocher indéfiniment les uns des autres. Dans cette expression, le facteur α représente la distance la plus courte à laquelle l'anion, non hydraté, peut s'approcher du cation central hydraté. De plus, les interactions ion-ion et ion-solvant sont prises en compte par l'introduction du paramètre C_{DH} , qui traduit la réduction de la valeur de la constante diélectrique au fur et à mesure que la solution est plus concentrée.

Le modèle de Debye-Huckel a pour expression :

$$\text{Log}_{10}\lambda = -A_{DH}z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + B_{DH}\alpha\sqrt{\mu}} + C_{DH}\mu$$

$$\text{avec, } A_{DH} = \frac{1}{4\pi \ln 10} \left(\frac{e}{\sqrt{\epsilon k_B T}} \right)^3 \sqrt{\frac{\rho_o N_A}{2}}, \quad (5)$$

$$B_{DH} = \sqrt{\frac{2e^2 N_A \rho_o}{\epsilon k_B T}} \quad \text{et } C_{DH} = 0,055$$

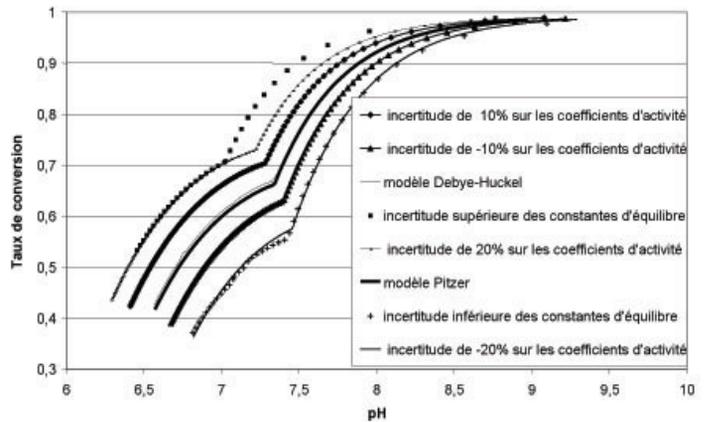


Figure 6. Influence des coefficients d'activités sur la précipitation

Étant donné que le choix du modèle de coefficient d'activité a un impact sur les courbes d'équilibre, l'influence d'une incertitude de plus ou moins 8 % sur les coefficients d'activités calculés à partir du modèle de Debye-Huckel a été prise en compte. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un plan d'expériences sur l'ensemble des 9 espèces ioniques présentes dans le milieu réactionnel. Des résultats ont montré que seuls les 4 coefficients relatifs à H^+ , HPO_4^{2-} , Ca^{2+} et $H_2PO_4^-$ ont une influence notable sur la courbe d'équilibre. Pour visualiser l'importance de ces coefficients d'activités sur les courbes d'équilibre, ont été recherchées les valeurs relatives à l'incertitude sur les 4 coefficients qui permettent d'avoir les mêmes courbes d'erreur obtenues avec les diverses constantes d'équilibre tant en phase liquide qu'en phase solide. Ainsi, une incertitude de 20 % sur les coefficients d'activité correspond aux courbes d'incertitude obtenues avec les constantes d'équilibres du Tableau 1. Néanmoins, la Figure 6 montre qu'une incertitude de 10 % influence déjà fortement les courbes d'équilibre.

Le recours à des modèles plus complexes de coefficients d'activités sont de plus en plus utilisés comme Pitzer ou de Chen (Zematis, 1986) et ont été envisagés dans cette étude. Leur utilisation soulève une difficulté pratique à savoir la connaissance de nombreux paramètres. Le modèle de Pitzer nécessite ainsi 4 paramètres pour obtenir le coefficient d'activité de

chaque espèce aqueuse tandis que le modèle de Chen n'utilise que 2 paramètres. Pour utiliser le modèle de Pitzer sans aucune hypothèse simplificatrice, il faudrait plus de 150 paramètres. Pour le modèle de Chen, les données nécessaires, bien que moins nombreuses, sont rarement accessibles dans la littérature. Il a donc été écarté de ce travail. Le modèle de Pitzer est basé sur le développement de la loi de Debye-Huckel à laquelle sont ajoutés des termes rendant compte de la dépendance des forces d'interaction à courte distance à la force ionique. Les paramètres d'interaction pour des espèces formées à partir de la complexation des métaux sont très difficiles à mesurer et donc inexistantes. Le formalisme de la méthode de Pitzer est beaucoup plus lourd que celui de la loi de Debye-Huckel. Par souci de concision, seule l'équation donnant le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} d'un sel $M_{\nu+}X_{\nu-}$ (Zematis, 1986) est rappelée ici :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{z_+ |z_-|}{2} f^{\gamma} + m \left[\frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right] B_{\pm}^{\gamma} + m^2 \left[\frac{2(\nu_+ \nu_-)^{1.5}}{\nu} \right] C_{\pm}^{\gamma} \quad (6)$$

$$\text{avec : } -\frac{\ln 10}{3} A_{DH} \left[\frac{\sqrt{\mu}}{1+b\sqrt{\mu}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{\mu}) \right] \quad (7)$$

où $b = 1.2$

$$B_{\pm}^{\gamma} = 2\beta_0 + \frac{2\beta_1}{\alpha_1} \left\{ 1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{\mu} - 0.5\alpha_1^2 \mu) \exp(-\alpha_1 \sqrt{\mu}) \right\} + \frac{2\beta_2}{\alpha_2^2} \left\{ 1 - (1 + \alpha_2 \sqrt{\mu} - 0.5\alpha_2^2 \mu) \exp(-\alpha_2 \sqrt{\mu}) \right\} \quad (8)$$

$$C_{\pm}^{\gamma} = \frac{3}{2} C^{\phi} \quad (9)$$

où β_0 , β_1 , β_2 et C^{ϕ} sont les paramètres de Pitzer obtenus à partir du lissage de données expérimentales.

Les résultats de la planification d'expériences sur les actions des divers coefficients d'activité ont montré qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte l'ensemble des coefficients d'activité : par conséquent, il n'est pas utile de mettre en place le modèle de Pitzer pour tous les coefficients d'activité puisque seuls, ceux relatifs à H^+ , HPO_4^{2-} , Ca^{2+} et $H_2PO_4^-$ ont une influence sur les courbes d'équilibre. Par ailleurs le modèle de Debye-Huckel a permis de façon préliminaire de calculer les concentrations des diverses espèces ioniques présentes dans le milieu. Ainsi, les résultats montrent que le système est constitué principalement de 6 espèces ioniques K^+ , Cl^- , HPO_4^{2-} , Ca^{2+} et $H_2PO_4^-$, les concentrations des autres espèces ioniques étant cent fois plus faibles. Ceci conduit à les négliger totalement et à réduire le nombre de paramètres lors de la mise en place du modèle de Pitzer.

Les résultats obtenus avec les différents modèles de coefficients d'activité sont représentés sur la Figure 6. Ils montrent que le choix du modèle de coefficients n'a pas un impact majeur en terme de taux de conversion en fonction du pH. Cet élément est important dans la mesure où le modèle de Pitzer nécessite un temps de calcul relativement important (le double de celui de Debye-Huckel) et une initialisation délicate (en général, elle est effectuée à partir des résultats obtenus par le modèle de Debye-Huckel). Finalement, le modèle de Debye-Huckel paraît représenter les phénomènes de façon suffisamment précise et

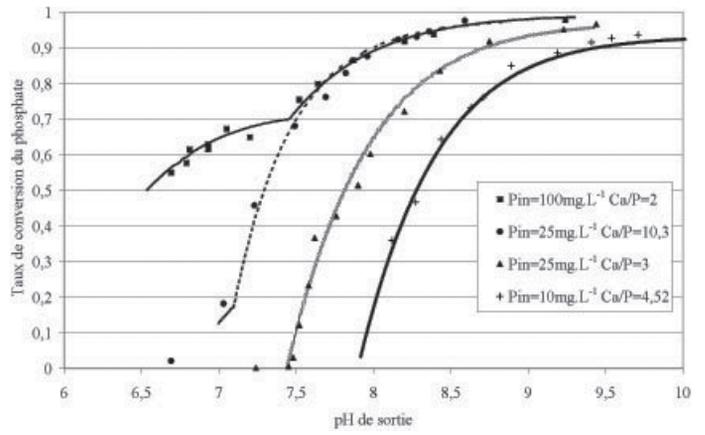


Figure 7. Comparaison modélisation/expérience pour différentes conditions initiales

pourrait servir de base pour l'optimisation du procédé.

Une réflexion sur le niveau de sophistication nécessaire pour le modèle de prédiction d'équilibre a été également menée :

- Dans un premier temps, un modèle basé sur la résolution d'un système d'équations non linéaires permet de traiter de façon découplée du point de vue numérique, les espèces susceptible de précipiter à savoir l'ACP et le DCPD.
- Dans un deuxième temps, un modèle plus complexe, basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs a été développé. A ce stade, une méthode d'initialisation robuste, basée sur un algorithme génétique a été mise en place pour l'utilisation d'une technique d'optimisation classique de type Successive Quadratic Programming (Montastruc et al., 2002a).

Les résultats montrent que le premier modèle traduit les phénomènes observés de façon suffisamment précise et a été ainsi validé sur l'exemple de précipitation des phosphates de calcium (Figure 7). Toutes les expériences ont été réalisées avec un débit permettant une bonne fluidisation qui n'influence pas l'équilibre chimique.

Niveau 2 de modélisation

Le second niveau de modélisation a pour objectif de prédire l'efficacité du réacteur. Ses paramètres d'entrée sont le taux de conversion, le débit à traiter, la géométrie de la colonne, la granulométrie et la masse de sable.

Le modèle retenu est basé sur l'identification du réacteur comme un agencement de réacteurs idéaux avec une cinétique d'enrobage du 1^{er} ordre. La méthode numérique implique le développement de procédures d'optimisation sophistiquées; au niveau maître, un algorithme stochastique de type recuit simulé recherche les structures du réseau de réacteurs tandis qu'au niveau esclave, un algorithme de type programmation quadratique calcule les conditions opératoires optimales (débits et volumes de chaque réacteur) (Montastruc et al., 2004).

L'intérêt majeur de cette approche systémique réside dans le fait que l'efficacité du réacteur peut se déduire sans aucune connaissance précise des paramètres clés du processus physico-chimique d'agglomération, en l'occurrence l'enrobage, tels la densité ou l'épaisseur de la couche des phosphates de calcium.

Là encore, la méthodologie proposée, basée sur une identification de modèles, est suffisamment générique pour être appliquée à d'autres systèmes; si l'approche n'est pas phénoménologique, elle s'appuie néanmoins sur des concepts classiques de génie des procédés.

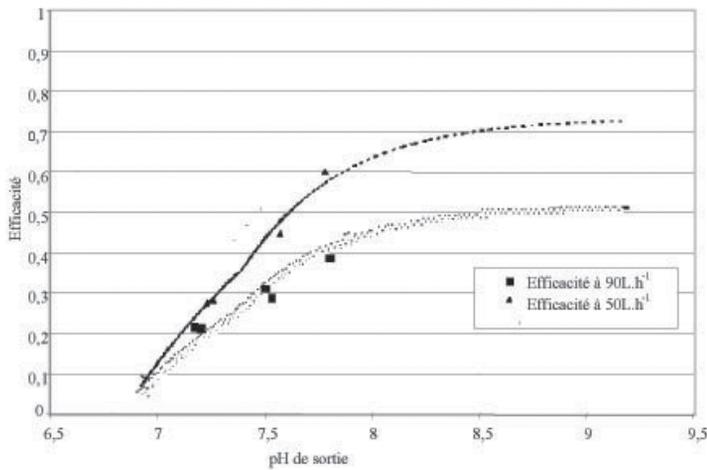


Figure 8. Comparaison entre la modélisation et l'expérience pour différents débits

L'ensemble de ces résultats a été validé d'un point de vue expérimental sur l'unité pilote (Figure 8), et les essais ont confirmé l'existence de trois types de précipités, à savoir sur les grains de sable, les fines piégés dans le lit et les fines sortant de la colonne.

L'efficacité du procédé est fortement conditionnée par la détermination du taux de conversion et par la maîtrise des fines. Pour les meilleurs résultats obtenus, l'efficacité atteint 60 %; ce qui s'avère insuffisant pour satisfaire les normes de rejet.

Pour améliorer les performances du procédé, il est nécessaire d'optimiser les conditions opératoires dans le lit fluidisé, à savoir le débit à traiter, la granulométrie des grains de sable et la masse de sable dans le lit. Dans le cas où la concentration initiale est de 50 mg.L⁻¹ de P, l'efficacité devrait être au minimum de 96 % à savoir une concentration en sortie de 2 mg.L⁻¹ de P. Quelques simulations ont été réalisées afin de déterminer les paramètres ayant une grande influence sur l'efficacité. Les perspectives de ce travail sont détaillées dans le paragraphe suivant.

VERS UNE CONCEPTION OPTIMALE DU LIT FLUIDISÉ

En utilisant la modélisation à deux niveaux, la masse de sable nécessaire afin d'obtenir une concentration respectant la norme a été calculée en fonction du pH de fonctionnement, de la température et du rapport Ca/P.

Pour une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹ de P, les simulations liées à l'équilibre chimique ont permis dans un premier temps, de déterminer le pH de sortie, le rapport molaire Ca/P et la température optimale en fonction du taux de conversion souhaité. Pour obtenir une efficacité au moins égale à 96 % pour satisfaire l'objectif, deux choix sont possibles : soit travailler à taux de conversion de 96 % et à taux d'agglomération de 1, soit prévoir un taux de conversion de 98 % et un taux d'agglomération identique. Pour ces deux cas, le pH de sortie a été calculé en fonction du rapport molaire Ca/P et de la température.

La simulation a permis de déterminer la hauteur du lit, pour les conditions suivantes : granulométrie du sable de 335 µm, diamètre de colonne de 5 cm, débit à traiter de 50 L.h⁻¹ afin d'obtenir l'efficacité souhaitée. Pour les cas qui correspondent aux deux valeurs de taux de conversion (0,96 et 0,98), les hauteurs du lit calculées sont irréalisables (440 m et 28 m). Dans la suite de l'étude, il a donc été choisi de travailler à taux de

conversion de 98 % mais en recherchant une hauteur de lit acceptable. Pour réduire la hauteur du lit, quelques changements ont été opérés sur le choix de la colonne et sur le diamètre des grains de sable. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2. La granulométrie du sable apparaît comme un paramètre majeur qui conditionne le choix du diamètre de la colonne.

Ces nouvelles conditions laissent espérer que l'industrialisation du procédé est viable. Néanmoins, les résultats doivent être validés expérimentalement.

La finalité de ce travail se situe bien évidemment dans le traitement d'eaux de rejet industrielles. À cet effet, le modèle thermodynamique devra être modifié pour intégrer les qualités réelles de l'eau après les traitements d'épuration. Dans ce cas en effet, les eaux contiennent des cations tels que Ca²⁺ (étudiés dans le cadre de l'étude), Mg²⁺, Al³⁺, Fe²⁺ et les anions F⁻, CO₃²⁻, SO₄³⁻.... La présence des cations métalliques induit une difficulté supplémentaire liée aux différents degrés d'oxydation.

Enfin, une autre perspective s'inscrit dans la valorisation industrielle des phosphates de calcium formés, notamment par la recherche de conditions optimales de fonctionnement pour la précipitation sur support identique de composés tels l'hydroxyapatite (HAP) à très haute valeur ajoutée.

Pour conclure, il apparaît que des bases fondamentales d'une méthodologie sont disponibles pour atteindre rapidement les objectifs industriels.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Arrêté du 2 février 1998 : Aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumise à autorisation. Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, République Française. (JO du 3 mars 1998)
- Barnard J. L., « Cut P and N Without Chemicals », *Water and Waste Engineering* 7, 150-158 (1974).
- Barnard J. L., « A Review of Biological Phosphorus Removal in the Activated Sludge Process », *Water S. A.* 2, 136-142 (1976).
- Baronne J. P. et G. H. Nancollas, « The Seeded Growth of Calcium Phosphates: The Effect of Solid/Solution Ratio in Controlling the Nature of Growth Phase », *J. of Colloid and Interface Sc.* 62, 421-431 (1977).
- Battistoni P., P. Pavan, M. Prisciandaro et F. Cecchi, « Struvite Crystallisation: A Feasible and Reliable Way to Fix Phosphorus in Anaerobic Supernatants », *Water Research* 34, 3033-3041 (2000).
- Boskey A. L. et A. S. Posner, « Conversion of Amorphous Calcium Phosphate to Microcrystalline Hydroxyapatite. A pH-Dependent, Solution-Mediated, Solid-Solid Conversion », *J. of Phys. Chem.* 77, 2313-2317 (1973).
- Brett S., J. Guy, G. K. Morse et J. N. Lester, « Phosphorus Removal and Recovery Technologies », Selper Publications (1997).
- Cecchi F., P. Battistoni, P. Pavan, G. Fava et J. Alvarez, « Anaerobic Digestion of OFMSW (Organic Fraction of Municipal Solid Waste) and Biological Nutrient Removal Processes: A Possible Integration-Preliminary Results », *Water Sc. and Tech.* 30, 65-72 (1994).
- Chen Y., A. A. Randall. et T. McCue, « The Efficiency of Enhanced Biological Phosphorus Removal from Real Wastewater Affected by Different Ratios of Acetic to Propionic Acid », *Water Research* 29, 1057-1062 (2004).

- David R., P. Marchal, J. P. Klein et J. Villermaux, « Crystallization and Precipitation Engineering III. A Discrete Formulation of the Agglomeration Rate of Crystals in a Crystallization Process », *Chem. Eng. Sc.* **46**, 205-213 (1991).
- Directive du Conseil n° 91/271 du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires. JOCE n° L. 135/40 du 30 mai 1991.
- Donnert D. et M. Saaleker, « Elimination of Phosphorus from Waste Water by Crystallisation », International Conference on Phosphorus Recovery from Sewage and Animal Waste, Warwick University, U.K. (May 5-7, 1998), organisée par le Centre européen d'études des polyphosphates, Bruxelles, Belgique (1998).
- Doyle J. D. et S. A. Parsons, « Struvite Formation, Control and Recovery », *Water Research* **39**, 3925-3940 (2002).
- Durrant A. E., M. D. Scrimshaw, I. Stratful et J. N. Lester, « Review of the Feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for use as a Raw Material by the Phosphate Industry », *Environmental Tech.* **20**, 749-758 (1999).
- Eggers E., A. H. Dirkwager et H. van der Honing, « Full Scale Experiences with Phosphate Crystallization in a Crystalactor », *Water Science Tech.* **23**, 819-824 (1991a).
- Eggers E., A. H. Dirkwager et H. van der Honing, « Full Scale Experiences with Phosphate Crystallization in a Crystalactor », *Water Science Tech.* **24**, 333-334 (1991b).
- Feenstra T. P. et P. L. de Bruyn, « Formation of Calcium Phosphates in Moderately Supersaturated Solutions », *J. of Phys. Chem.* **83**, 475-479 (1979).
- Freche M., Contribution à l'étude des phosphates de calcium : croissance sur le phosphate dicalcique anhydre; croissance de dépôts élaborés par pulvérisation chimique, Thèse INPT (1989).
- Heim C. J., « The PHOSTRIP Process for Phosphorus Removal » Proc. Int. Sem. Control of Nutrients in Municipal Wastewater Effluents, San Diego, CA, 1, 159-168 (1980).
- Jeon S.-J., H.-S. Kim. et Y.-W. Lee, « Effect of Iron Media on the Treatment of Domestic Wastewater to Enhance Nutrient Removal Efficiency », *Proc. Biochem.* **38**, 1767-1773 (2003).
- Joko I., « Phosphorus Removal from Wastewater by Crystallisation Method », *Water Sc. Tech.* **27**, 121-132 (1984).
- Kusters K. A., « The Influence of Turbulence of Aggregation of Small Particles in Agitated Vessels », PhD Thesis, Eindhoven University of Technology (1991).
- Levin G. V. et J. Shapiro, « Metabolic Uptake of Phosphorus by Wastewater Organisms », *J. of Water Pollution Control Fed.* **37**, 800-821 (1965).
- Levin G. V., G. J. Topol. et A. G. Tarnay, « Operation of Full Scale Biological Phosphorus Removal Plant », *J.W.P.C.F.* **49**, 577-586 (1975).
- Liberti L., N. Limoni, A. Lopez, R. Passino et G. Boari, « The 10 m³.h⁻¹ R.I.M.-N.U.T demonstration Plant at West Bari for Removing and Recovering N and P from Wasterwater », *Water Research* **20**, 735-739 (1986).
- Meyer J. L. et E. D. Eanes, « A Thermodynamic Analysis of the Amorphous to Cristalline Calcium Phosphate Transformation », *Calc. Tiss. Res.* **25**, 59-68 (1978).
- Montastruc L., C. Azzaro-Pantel, B. Biscans, A. Davin, L. Pibouleau et S. Domenech, « A Global Optimization Technique for Solid-Liquid Equilibrium: Application to Calcium Phosphate Precipitation », *Escape* **12**, 26-29 (May 2002) The Hague, The Netherlands, CAPE 10, 127-133 (2002a).
- Montastruc L., C. Azzaro-Pantel, B. Biscans, M. Cabassud, A. Davin et S. Domenech, « A Design of Experiments for Uncertainty on Calcium Phosphate Precipitation », *Simo* 2002, Toulouse (October 24-25, 2002), proc. dans CD-Rom (2002b).
- Montastruc L., C. Azzaro-Pantel, B. Biscans, M. Cabassud et S. Domenech, « A Thermochemical Approach for Calcium Phosphate Precipitation Modeling in a Pellet Reactor », *Chem. Eng. J.* **94**, 41-50 (2003a).
- Montastruc L., C. Azzaro-Pantel, B. Biscans, M. Cabassud, S. Domenech et L. Pibouleau, « A General Framework for Pellet Reactor Modeling: Application to P-Recovery », *Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part A: Chemical Engineering Research and Design* **81**, 1271-1278 (2003b).
- Montastruc L., C. Azzaro-Pantel, L. Pibouleau et S. Domenech, « A Systemic Approach for Pellet Reactor Modeling: Application to Water Treatment », *AIChE J.* **50**, 2514-2525 (2004).
- Mulkerins D., E.O'Connor, B. Lawlee, P. Barton. et A. Dobson, « Assessing the Feasibility of Achieving Biological Nutrient Removal from Wastewater at an Irish Food Processing Factory », *Bioresource Tech.* **91**, 207-214 (2004a).
- Mulkerins D., A. Dobson et E. Coleran, « Parameters Affecting Biological Phosphate Removal from Wastewater », *Environmental International* **30**, 249-259 (2004b).
- Ostwald W., lehrbuch Allegm. Chem., W. Engelmann, LeipzigΠ (1896-1902) 444 p. (1896).
- Özacar M. et A. Sencyl, « Enhancing Phosphate Removal from Wastewater by Using Polyelectrolytes and Clay Injection », *J. of Hazardous Materials* 1-3, 131-146 (2003).
- Peirano L .E., « Low Cost Phosphorus Removal at Remo Sparks, Nevada », *J.W.P.C.F.* **49**, 568-576 (1975).
- Ringbom A., « Les complexes en chimie analytique », Dunod, Paris (1967).
- Saffman P. G. et J. S. Turner, « On the Collision of Drops in Turbulent Clouds », *J. Fluid Mech.* **1**, 16-30 (1956).
- Seckler M. M., « Calcium Phosphate Precipitation in a Fluidised Bed », Thesis, Technische Universiteit Delft (1994).
- Seckler M. M., O. S. L. Bruisma et G. M. van Rosmalen, « Calcium Phosphate Precipitation in a Fluidized Bed in Relation to Process Conditions: A Black Box Approach », *Water Resources* **30**, 1677-1685 (1996a).
- Seckler M. M., M. L. J. van Leewen, O. S. L. Bruisma. et G. M. van Rosmalen, « Phosphate Removal in a Fluidized Bed 2 Process Optimization », *Water Research* **30**, 1589-1596 (1996b).
- Stumm W. et J. J. Morgan, « Aquatic Chemistry, an Introduction Emphazing Chemical Equilibria in Natural Waters », 2nd Ed., Wiley, NY (1981).
- van Dijk J. C. et H. Braaksensiek, « Phosphate Removal by Crystallization in a Fluidized Bed », *Water Sc. and Tech.* **17**, 133-142 (1984).
- van Kemenade M. J. J .M. et P. L. de Bruyn, « A Kinetic Study of Precipitation from Supersaturated Calcium Phosphate Solutions », *J. Colloid and Interface Sc.* **118**, 564-585 (1987).
- Vieillard P., « Géochimie des phosphates, Étude thermodynamique, Application à la genèse et à l'altération des apatites », *Mem. sci. géol.* **51**, 181-195, (1978).
- Vollenwieder R. A., « Das nährstoff belastungskonzept als grundlage für den externen eutrphiierungsprozess stehender gewässe und talsperren », *Zf. Wasser und Abwasser Forchung* **12**, 45-46 (1979).

Yeoman S., T. Stephenson, J. N. Lester et R. Perry, « The Removal of Phosphorus During Wastewater Treatment: A Review », *Environmental Pollution* 49, 183-233 (1988).
 Zemaitis J.F., D. M. Clark, M. Rafal et N. C. Scrivner, « Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics Theory and Application », éditions DIPPR (1986).

ANNEXE 1

POURQUOI ÉLIMINER LE PHOSPHORE?

Le développement excessif des algues planctoniques et l'élévation du pH lié à l'eutrophisation des cours d'eau lents, des lacs et des milieux marins sont les principaux inconvénients du phosphore rejeté par les activités humaines ménagères, agricoles ou industrielles. L'eutrophisation peut être définie comme une conséquence de l'amplification du phénomène naturel de la croissance végétale qui se manifeste lorsque plusieurs conditions sont réunies : luminosité importante, température élevée, écoulement lent et présence massive de nutriments (en particulier l'azote et le phosphore).

Le phosphore et l'azote sont utilisés volontairement dans l'agriculture pour leur rôle bénéfique sur la croissance végétale. Il n'en est pas de même dans le milieu aquatique, où leurs excédents issus des rejets d'activités humaines ou industrielles sont particulièrement néfastes. Il est possible de maîtriser la croissance végétale à condition d'atteindre un seuil limitant suffisamment bas. En règle générale, le phosphore est le principal facteur de contrôle de l'eutrophisation des eaux douces. La réduction doit porter en premier sur les phosphates directement assimilables par les végétaux : la réduction des apports phosphorés par les eaux usées est en général considérée comme le facteur clé de la lutte contre ce type de pollution des rivières et des lacs. Il s'avère en effet que la seule élimination de l'azote est insuffisante et ne constitue pas toujours un facteur limitant dans la mesure où certaines algues sont capables de fixer l'azote atmosphérique.

Dans les eaux résiduaires urbaines, le phosphore peut se trouver sous différentes formes chimiques : phosphore organique insoluble ou dissout, orthophosphates et phosphates inorganiques condensés, mais il s'avère en réalité qu'environ 50 % et jusqu'à 70 % du phosphore sont présents sous forme d'orthophosphates. En France, la concentration du phosphore dans les eaux usées domestiques est de 15 à 25 mg.L⁻¹ (susceptible de varier fortement d'un jour sur l'autre et dans la journée).

La Directive Européenne du 21 mai 1991 impose dans les zones sensibles, qu'après épuration, les eaux rejetées doivent contenir des concentrations en phosphore total (moyenne annuelle) inférieures à :

- 2 mg.L⁻¹ pour les agglomérations de 10.000 à 100.000 Équivalent Habitant (E.H.);
- 1 mg.L⁻¹ pour les agglomérations de plus de 100.000 E.H. – dans ce cas, le rendement de réduction doit être égal ou supérieur à 80 %.

De plus, les agglomérations situées dans les bassins versants « pertinents » des zones sensibles et qui contribuent à leur pollution, devront également mettre en place des traitements plus complets. On peut noter que les premières nuisances d'eutrophisation se produisent à partir de 0,2 mg.L⁻¹ de PO₄³⁻ et la probabilité qu'un lac devienne eutrophe est de 17 % à partir d'une concentration de 0,15 mg.L⁻¹ (Vollenwieder, 1979).

Au vu de la directive européenne, la norme de rejet de 2 mg.L⁻¹ de P à partir d'une eau synthétique de 50 mg.L⁻¹ de P constitue un objectif de recherche, ceci équivaut à une efficacité minimale du procédé de 96 %. Cette valeur a été adoptée car elle correspond à la concentration limite supérieure en phosphore dans les eaux industrielles rejetées dans la station d'épuration (Arrêté du 2 février 1998).

L'ensemble des techniques proposées dans la littérature pour la déphosphatation tertiaire est décrit dans les paragraphes suivants, afin de déterminer le réacteur le plus adapté pour effectuer le traitement en fonction de la concentration de l'effluent à traiter.

COMMENT ÉLIMINER LE PHOSPHORE?

Les techniques de déphosphatation connues et appliquées impliquent essentiellement :

- soit des réactions de précipitation (procédés physico-chimiques);
- soit des propriétés de certains micro-organismes épurateurs assurant une sur-élimination du phosphore (procédés biologiques).

Déphosphatation chimique

L'élimination chimique du phosphore est réalisée au moyen de réactifs (sels de fer, d'aluminium ou de calcium) qui conduisent à des précipités, ou des complexes insolubles, séparés de l'eau par des techniques de séparations solide-liquide. La déphosphatation chimique présente un nombre important de variantes, selon la nature du réactif utilisé (Tableau 3) et l'intégration de l'étape de précipitation dans la filière de traitement (Tableau 4). Le dosage de ces réactifs dépend des caractéristiques de l'effluent à traiter (pH, concentration en phosphore et dureté de l'eau) mais aussi du réactif utilisé et de la fréquence d'addition (Yeoman et al, 1988). De récentes études mettent en évidence la possibilité d'utiliser des poly-électrolytes dans des réacteurs agités (Özacar et al., 2003). Cependant, la mise en œuvre industrielle reste à démontrer.

Tableau 3. Précipitation obtenue avec divers réactifs (Brett, 1997)

Réactifs	Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18H ₂ O	FeCl ₃ FeSO ₄ Cl FeSO ₄	Ca(OH) ₂
Précipités formés	Al(OH) ₃ et AlPO ₄	Difficile à prédire car coexistence des ions Fe ²⁺ et Fe ³⁺	Fonctions de l'acidité initiale
pH optimal	5,5 – 6,5		>9,5
Rapport molaire réactif/P	1,5 à 2	1,5 à 2	
Efficacité	>90 %	>90 %	< 2 mg.L ⁻¹ de P

Table 4. Avantages et inconvénients des techniques de déphosphatation physico-chimique

Déphosphatation par	Avantages	Inconvénients
Pré-précipitation ou précipitation primaire	<ul style="list-style-type: none"> • Mise en œuvre demandant des transformations minimales sur une station existante • Obtention de bons rendements • Allège fortement le traitement biologique 	<ul style="list-style-type: none"> • Réglage délicat, le phosphore résiduel doit être suffisant pour autoriser l'épuration biologique • Nécessite un surdosage de réactif du fait de la compétition colloïdale • Augmentation de la production de boues primaires
Précipitation simultanée	<ul style="list-style-type: none"> • Ne nécessitant aucune modification d'une station existante (investissement faible) • Procédé de grande souplesse, dont les performances sont peu influencées par les fluctuations de composition des effluents • Faible coût d'exploitation, la recirculation des boues permet des économies de réactifs 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficulté d'atteindre des concentrations inférieures à 1 mg.L-1 de phosphore résiduel • Production accrue des boues • En cas d'emploi de sels ferreux, augmentation des besoins en oxygène du bassin d'aération
Post-précipitation ou précipitation tertiaire	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilité d'élimination très complète du phosphore • Obtention de boues minérales de déshydratation facile 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissements très importants • Production de boues élevées

L'état actuel de la technique en matière d'épuration d'eaux résiduaires comprend trois procédés chimiques de réduction de la teneur en phosphate, classés en fonction du stade d'introduction des réactifs dans le processus d'épuration, à savoir :

- pré-précipitation : les réactifs sont introduits et le précipité obtenu est extrait avant la purification biologique;
- précipitation simultanée : les réactifs sont ajoutés et le précipité obtenu est extrait en même temps que la boue biologique;
- post-précipitation : les réactifs sont ajoutés après l'achèvement de la purification biologique et le précipité obtenu est extrait séparément de l'eau épurée.

Le traitement de pré-précipitation est réalisé avec de la chaux (en raison d'un coût intéressant) ou avec des sels métalliques trivalents. Dans tous les cas, la précipitation des phosphates s'accompagne de l'élimination de matières organiques, ce qui soulage d'autant l'étape biologique située en aval et améliore son fonctionnement. Globalement, la masse de boues produites avec l'utilisation de chaux est accrue de 100 à 200 % (en raison de CaCO₃ formé). Pour les autres réactifs, il faut tenir compte de la compétition des colloïdes et des productions notables d'hydroxydes.

La technique la plus utilisée en France à l'heure actuelle est le traitement de précipitation simultanée. Ceci s'explique par le fait que la majorité des stations biologiques sont du type « boues activées », où la précipitation simultanée présente de nombreux avantages techniques et économiques, lorsque l'exigence d'élimination du phosphore n'est pas trop élevée. Elle permet, en particulier, l'utilisation d'un réactif bon marché, le sulfate ferreux (sous produit de l'industrie du titane). Le choix du point d'injection du réactif influence sa consommation. Ainsi une introduction en l'aval est souvent plus intéressante (diminution du rapport molaire P/Fe pour une même efficacité).

La post-précipitation se réalise très en aval de la phase de clarification et nécessite une installation spécifique de type physico-chimique bien qu'onéreuse, son avantage réside dans la très bonne qualité de l'effluent obtenu. Les boues sont alors mélangées et traitées avec les boues biologiques.

Le Tableau 2 résume les avantages et inconvénients de ces différentes techniques.

Déphosphatation biologique

Connaissant les limites naturelles d'élimination du phosphore par les procédés biologiques conventionnels (30 %), plusieurs chercheurs ont, à partir de constats fortuits « d'élimination accrue » du phosphore dans les stations faisant l'objet d'un suivi expérimental, essayé de reproduire, puis de comprendre les phénomènes observés.

De nombreux travaux initiés, au cours des années 1960 et 1970 (Levin et al, 1965; Barnard, 1974) ont permis de développer des théories, parfois contradictoires, pour expliquer le phénomène. Les résultats actuels convergent pour admettre que des mécanismes complexes de biochimie moléculaire peuvent être considérés comme essentiels mais qu'ils sont vraisemblablement associés à des mécanismes physico-chimiques.

L'élimination de P par voie biologique est, en fait, un transfert du phosphore de la phase liquide (eau brute) vers une phase solide (boues activées) par stockage intracellulaire. Cette accumulation, réalisée par des micro-organismes particuliers, conduit à la formation de granules de polyphosphates (poly-P) ou grains de volutine. Ainsi, la boue activée s'enrichit progressivement en phosphore jusqu'à des teneurs très importantes (10 % en conditions de laboratoire). Il est alors facile d'éliminer du phosphore par simple soutirage des boues en excès.

Si des teneurs de 2 à 2,5 % en phosphore dans les boues sont obtenues dans des conditions normales de fonctionnement, le mécanisme de sur-accumulation nécessite un schéma de traitement très particulier, caractérisé par l'alternance de phases anaérobies et aérobies. Les phénomènes mis en jeu sont complexes et schématiquement, il est possible de séparer les réactions intervenant en zone anaérobie de celles qui ont lieu sous des conditions aérobies. Pour les procédés où l'élimination de l'azote est simultanée, la zone anoxique, où sont présents des nitrates, est assimilée à une zone aérée.

Les procédés de déphosphatation par voie biologique peuvent être classés en deux grandes catégories :

- ceux dans lesquels aucun réactif chimique n'est ajouté : le phosphore est stocké sous forme de polyphosphates dans les boues biologiques et évacué lors des purges des boues en excès. Le rendement de déphosphatation dépend alors de la

teneur en phosphore ainsi que de la production de boues (en excès). Ces procédés correspondent aux procédés BARDENPHO, PHOREDOX, A/O, U.C.T. (Barnard, 1974, 1976);

- ceux dans lesquels il y a une combinaison de déphosphatations biologique et physico-chimique. Le phosphore assimilé par les boues biologiques y est relargué en phase anaérobie dans un faible volume d'eau, d'où une concentration élevée en phosphore dans le liquide interstitiel qui sera traité indépendamment par des procédés physico-chimiques classiques. Ces procédés correspondent au PHO-STRIP et ses dérivés (Levin et al., 1975; Peirano, 1975; Heim, 1980).

En 1974, Barnard (1974) a observé que le procédé BARDENPHO conçu pour la dénitrification des eaux usées, était aussi capable dans certaines conditions, d'effectuer une déphosphatation. Ce procédé consiste en une succession de quatre bassins dans lesquels l'eau subit des traitements alternatifs d'anaérobie et d'aérobie suivis par une clarification.

L'efficacité des procédés de déphosphatation biologique peut atteindre 75 % (Mulkerrins et al., 2004a, Chen, et al., 2004, Jeon et al., 2003) d'élimination du phosphore dans de bonnes conditions de fonctionnement, mais les rendements sont très dépendants du contrôle particulièrement délicat de la station d'épuration. Une étude réalisée par Mulkerrins et al. (2004b) permet de quantifier l'influence des différents paramètres habituels intervenant lors du traitement biologique. La déphosphatation biologique, très sensible aux variations de charges et de débits, nécessite une gestion très rigoureuse. En fonction de l'expérience acquise ces dernières années, les stations pour les eaux urbaines françaises classiques n'assurent qu'une réduction maximale de 50 à 65 % du phosphore; dans la majorité des cas, pour atteindre les niveaux légaux requis, il convient d'envisager des solutions mixtes où la part de phosphore restante sera précipitée par l'ajout de réactifs chimiques.

Élimination tertiaire

La mise en place d'un traitement tertiaire est nécessaire pour améliorer l'efficacité globale d'une station d'épuration municipale ou industrielle et éviter les contraintes très strictes du traitement biologique.

Des recherches sur des technologies alternatives aux méthodes chimiques ou biologiques classiques ont été réalisées. Elles sont principalement motivées par le respect de la législation de plus en plus stricte pour protéger l'environnement. Ces méthodes permettent une récupération des phosphates et leur réutilisation, par exemple comme fertilisant ou matière première. Comme les concentrations requises sont de plus en plus faibles et induisent des procédés complexes pour les atteindre, l'enjeu de la recherche devient considérable.

Les techniques mises en place font appel à la précipitation ou à la cristallisation. Ces procédés sont réalisés avec ou sans étape de concentration. On peut citer :

- Procédé biologique + précipitation (procédé OFMSW) (Cecchi et al., 1994);
- Échange d'ion + précipitation (Liberti et al., 1986);
- Précipitation seule.

La mise en œuvre de ces différentes techniques présente une opération commune en fin de procédé : la cristallisation/précipitation. Ainsi, la cristallisation a lieu soit dans un lit fixe pour des concentrations faibles, soit dans un réacteur agité pour des concentrations élevées ou encore dans un lit fluidisé. Ces différentes techniques présentent des avantages et des inconvénients propres dépendant de l'effluent à traiter. Avant de

présenter en détail les différents procédés, il est nécessaire de connaître la chimie des phosphates, en particulier celle du phosphate de calcium.

PRÉCIPITATION DES PHOSPHATES

La précipitation des phosphates est différente à la sursaturation initiale suivant les ions présents dans la solution. En présence d'ions ammonium et magnésium, le précipité formé est constitué principalement de struvite ($MgNH_4PO_4$). De nombreux procédés font appel à la précipitation de la struvite (Doyle et al., 2002, Battistoni et al., 2000), cependant l'étude théorique de la précipitation de la struvite montre la faisabilité du procédé en supposant que tous les constituants sont présents lors de la cristallisation et que les conditions physiques sont les plus favorables. Par ailleurs, la struvite peut être réutilisée comme fertilisant dans l'agriculture, mais, toutefois, une autre valorisation industrielle est nécessaire pour rentabiliser le procédé. Ainsi, bien que ce projet soit très avancé, son avenir industriel n'est pas encore fermement établi (Durrant et al., 1999).

Si ces ions sont remplacés par l'ion calcium, la formation de différents phosphates de calcium est observée. Cette étude bibliographique a pour but de déterminer d'une part les espèces susceptibles de précipiter et d'autre part les paramètres clés pour la prédiction de l'équilibre chimique en fonction des conditions initiales.

La précipitation des phosphates de calcium a intéressé de nombreux chercheurs depuis les années 70 qui ont étudié en particulier l'influence des concentrations en calcium et en phosphate ainsi que de la durée de l'opération. La nature de la phase cristallisée (ou précipitée) est généralement liée à la sursaturation, la force ionique, la température, la présence de certains ions ou le pH de la solution,... (Baronne et al., 1977).

Dans un tel système, différentes sursaturations sont à considérer en fonction de la nature des phases solides. Les différentes formes d'orthophosphates de calcium sont présentées dans le Tableau 5.

La règle des phases d'Ostwald prévoit que la phase la moins stable thermodynamiquement se forme en premier; certains auteurs (van Kemenade et al., 1987) en ont étudié la validité sur les phosphates de calcium. Les expériences réalisées à une température de 26 °C et une gamme de pH comprise entre 6 et 7,4 montrent qu'en fonction du pH, on observe les séquences de transformation indiquées dans le Tableau 6.

Une autre étude (Feenstra et al., 1979) réalisée à forte sursaturation indique que la formation d'HAP est précédée par la précipitation d'ACP (Amorphous Calcium Phosphate). À faible sursaturation, par contre, aucune phase amorphe n'apparaît lors de la cristallisation d'HAP (Boskey et al., 1973). Feenstra et al. (1979) ont montré que, pour une température de 26 °C et un pH de 8,5, il existait trois étapes :

- apparition d'ACP en l'absence de phase cristalline détectable;
- conversion de l'ACP en phase apatitique;
- taping de croissance cristalline de l'apatite.

Boskey et al. (1973), étudiant la transformation de l'ACP en HAP en fonction du temps, en ont déduit des périodes d'induction, de prolifération (rapide) et d'évolution lente du taux de conversion. Cette étude (réalisée à différents pH compris entre 6,8 et 10,0) indique que le temps nécessaire pour avoir un taux de conversion égal à 1 est fonction du pH; un pH de 8, il faut 480 minutes tandis que 60 minutes suffisent pour un pH égal à 6,8.

Tableau 5. Différentes formes de phosphates de calcium

Nom	Formule chimique	pKs
phosphate dicalcique dihydraté (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,69 à 25 °C (Freche, 1989) 6,6 à 25 °C (Stumm et al, 1981)
phosphate dicalcique anhydre (DCPA)	CaHPO_4	6,90 à 25 °C (Freche, 1989)
phosphate octocalcique (OCP)	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	49,60 à 25 °C (Freche, 1989)
phosphate tricalcique (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	26,00 (Ringbom, 1967)
phosphate de calcium amorphe (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	26,52 à 25 °C (Seckler et al., 1996a) 25,2 (Meyer et al., 1978)
hydroxyapatite calcique (HAP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	58,33 à 25 °C (Freche, 1989)

Tableau 6. Séquence de formation des différentes formes de phosphates de calcium

Valeur du pH	Type et ordre des phases formées*
6,0	OCP ⇒ DCPD (⇒) HAP
6,7	DCPD = OCP ⇒ HAP
7,4	ACP ⇒ OCP ⇒ HAP*

* Les formules chimiques sont données dans le Tableau 3.

Il est également utile de rappeler que le choix du système à étudier conditionne le degré de difficulté. Certains ions ont un effet notable sur la cristallisation des phosphates de calcium, en particulier les cations magnésium (II), souvent présents dans les eaux usées. Le magnésium agit comme un inhibiteur de nucléation et de croissance. Ainsi, pour rester dans des cas relativement simples, le choix du système $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ est exclusivement envisagé dans le cadre de ce travail.

Bien que la nature des précipités des phosphates de calcium soit fonction des conditions de sursaturation des différentes espèces, la phase DCPD (phosphate dicalcique dihydraté) est peu observée malgré un pKs relativement faible. De plus, on peut remarquer que la phase formée initialement est amorphe et se transforme ensuite en phase cristalline HAP. La présence d'un matériau de croissance ne change pas les formes cristallines des phosphates de calcium comme l'ont observé Seckler et al. (1996a) dans un lit fluidisé de grains de sable comme matériau de croissance.

L'étude de la précipitation des phosphates de calcium montre l'importance des constantes d'équilibre pour prédire l'équilibre obtenu à partir d'une solution. De plus, la plupart des études se sont surtout positionnées d'un point de vue expérimental pour déterminer les espèces susceptibles de précipiter ou cristalliser. Néanmoins, il est très difficile à partir de l'étude bibliographique de déterminer quelle espèce est susceptible de précipiter dans un lit fluidisé de sable avec une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹ de P et un rapport molaire de Ca/P de 3. Seul Seckler (1996a) dans ses travaux de modélisation du lit fluidisé tient compte de l'unique précipitation de l'ACP malgré l'observation de l'espèce DCPD dans des conditions particulières.

Peu de travaux font référence à une prédiction de l'équilibre. Or, l'un des objectifs envisagés est de prédire l'efficacité du procédé de précipitation des phosphates de calcium dans un lit fluidisé de sable. La prédiction de l'équilibre chimique pour une solution à traiter donnée constituera donc un point clé de l'étude. Dans le paragraphe suivant, le choix du réacteur est discuté, en fonction de la concentration d'entrée en phosphate et du précipité formé.

DIFFÉRENTS RÉACTEURS POSSIBLES

La précipitation des phosphates de calcium est généralement réalisée dans trois types de cristalliseurs, c.-à-d. réacteur parfaitement agité et continu, lit fixe et lit fluidisé. Les mécanismes de fonctionnement du lit fluidisé, procédé finalement retenu pour la déphosphation d'effluent aqueux sont détaillés plus loin.

Procédé Kurita de cristallisation dans un lit fixe

Kurita® a développé la précipitation du phosphate de calcium (Joko et al., 1984) en lit fixe. Les expériences sont réalisées dans une colonne de 30 mm de diamètre et une hauteur de lit de 50 cm. Le lit est composé successivement de phosphate naturel, de particules de calcaire et de zéolite naturelle afin de déterminer leur efficacité respective. Les solutions de phosphate sont synthétiques. Les conclusions de cette étude montrent une bonne efficacité de la zéolite naturelle et des particules de calcaire pour la déphosphatation. Cette technique permet d'avoir de très bons rendements mais présente l'inconvénient majeur d'une concentration initiale en phosphore inférieure à 10 mg.L⁻¹.

Précipitation dans un réacteur agité

L'extraction de phosphates (Donnert et al., 1998) réalisée dans un réacteur agité pour des concentrations élevées ([P] = 400 mg.L⁻¹ environ) a fourni des résultats prometteurs. La mise en place d'un tel cristalliseur permet d'avoir une forte concentration, d'où une forte nucléation et donc une production de fines très élevée. Le matériau de croissance choisi est la calcite CaCO_3 , tandis que la chaux permet d'ajuster le pH. L'avantage de la calcite est d'éviter une pré-acidification. En effet, le pH est régulé à une valeur supérieure ou égale à 9 (conditions chimiques optimales) dans le Réacteur Agité Continu (RAC). A ces pH, correspond l'espèce PO_4^{3-} comme espèce de phosphate prédominante. Ces conditions sont malheureusement très favorables à la précipitation de carbonates de calcium, les carbonates étant présents initialement dans les eaux naturelles. Pour éliminer les ions carbonates polluants de la précipitation des phosphates de calcium, il est nécessaire de pré-acidifier à un pH de 4; cette acidification entraîne l'augmentation de la concentration des ions sulfate et nécessite, par la suite, un ajout onéreux de soude pour augmenter le pH avant de rejeter dans le milieu naturel. Ce procédé, utilisé dans des conditions industrielles, conduit à des rendements de l'ordre de 82 % à un pH de 7,8. La concentration d'entrée est 158,9 mg.L⁻¹ de P tandis que celle de sortie (27,7 mg.L⁻¹) du réacteur reste encore très élevée.

Procédé de précipitation dans un lit fluidisé

Le procédé Crystalactor (Eggers et al., 1991a) est mis en œuvre à l'échelle industrielle avec une colonne de 6 m de hauteur et un diamètre variant de 1 à 4 m. Le lit fluidisé est constitué de grains de sable d'un diamètre compris entre 0,1 et 0,6 mm. Le débit traité est de 200 m³.h⁻¹. Le procédé comprend une cellule de décarbonatation, un lit fluidisé, deux filtres-presses.

Lors de différentes expérimentations (van Dijk et al., 1984), il a été noté un effet négatif des ions carbonate sur la précipitation des phosphates de calcium. Les ions carbonate réagissent avec les ions calcium pour former la calcite, ce qui réduit d'autant la quantité de calcium disponible pour précipiter avec les phosphates dans le lit. De ce fait, la sursaturation des phosphates de calcium est plus faible, entraînant ainsi la diminution du taux de conversion et l'efficacité du système. La décarbonatation s'effectue à un pH compris entre 4,9 et 5,2 (Eggers et al., 1991b). De même, les ions magnésium ou étain et les phosphates organiques produisent ce même effet. Par contre, l'ion fluorure produit des effets positifs pour une concentration supérieure à 10⁻⁵ mol.L⁻¹. Tous ces éléments influent sur la solubilité des précipités formés et, par conséquent, sur l'efficacité du procédé. D'autre part, il a été montré que la concentration d'orthophosphate soluble est fonction du pH et de la concentration en calcium.

Le lit fluidisé permet un bon mélange de la suspension et facilite l'agrégation des particules de phosphate de calcium sur les grains de sable. L'érosion des particules et des grains est limitée par une faible turbulence. De plus, une recirculation de l'effluent est réalisée et la soude est dosée en plusieurs étapes dans la colonne. La consommation de soude dépend de la concentration en carbonates présents initialement. Les conditions opératoires sont regroupées dans le Tableau 7 d'après van Dijk et al. (1984) et Eggers et al. (1991b) :

pH lors de la décarbonatation	4,9-5,2
pH dans le lit fluidisé	10,0-10,5
Vitesse superficielle dans la colonne	40m.h ⁻¹
Concentration en orthophosphates à l'entrée	7,5 mg.L ⁻¹ de P
Concentration en orthophosphates à la sortie du réacteur	1,7 mg.L ⁻¹ de P
Concentration en orthophosphates à la sortie du filtre	0,5 mg.L ⁻¹ de P
Rendement de déphosphatation	92 %
Rendement de la décarbonatation	85 %

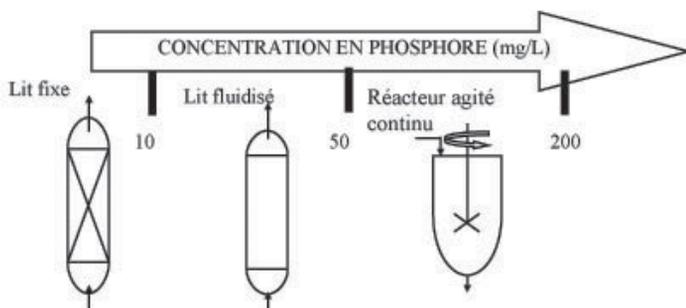


Figure 9. Choix du réacteur en fonction de la concentration en phosphore à traiter

En résumé, le niveau de concentration d'entrée en phosphate de l'effluent à traiter conduit à des choix différents de procédés : en fonction des concentrations décroissantes de l'ordre de 200 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹ et 10 mg.L⁻¹, il est préférable de mettre en œuvre respectivement un réacteur agité continu, un lit fluidisé ou un lit fixe (cf. Figure 9).

Étant donné que la concentration limite supérieure en phosphore dans les eaux industrielles rejetées dans la station d'épuration est de 50 mg.L⁻¹ (Arrêté du 2 février 1998), cette valeur a été adoptée dans ce travail pour la concentration du phosphore à traiter. Dans ces conditions de concentration, l'équipement le plus adapté est d'après l'étude bibliographique, un réacteur en lit fluidisé que nous avons retenu dans la suite de l'étude. Le point suivant est consacré au choix du matériau support (nucléation hétérogène).

CHOIX DU RÉACTEUR : LIT FLUIDISÉ DE SABLE

Le lit fluidisé (Figure 1) est utilisé pour diverses raisons : le lit d'une part, composé de grains de sable, favorise la nucléation en jouant le rôle de germe, d'autre part, le mouvement de fluidisation permet une bonne homogénéisation du mélange composé d'une source de phosphate et d'une source d'ions calcium.

Les avantages de la réaction en lit fluidisé sont les suivants :

- le colmatage du lit lié à l'agglomération de grains est évité;
- la surface disponible de contact des matières solides est très grande, ce qui permet de choisir un réacteur de dimension relativement faible;
- la croissance en diamètre des grains peut atteindre quelques millimètres;
- la réaction en lit fluidisé étant totale, aucune purification ultérieure particulière du rejet n'est nécessaire.

TRAVAUX ANTÉRIEURS DE MODÉLISATION

La maîtrise d'un procédé et la détermination des conditions opératoires optimales nécessitent le développement d'un modèle à partir de la connaissance des mécanismes de précipitation du phosphate de calcium dans un lit fluidisé de sable.

Peu de modèles ont été développés pour représenter les phénomènes de précipitation dans un lit fluidisé. Hormis celui de Seckler et al. (1996b), ils font quasi exclusivement intervenir un matériau support de croissance réalisé par ensemencement avec des nuclei. D'autres modèles existent sur l'agglomération de particules, mais ils ont tous été réalisés à partir d'expériences sur des réacteurs agités (David et al., 1991), ce qui rend difficile leur transposition au lit fluidisé, compte tenu des caractéristiques hydrodynamiques très différentes.

Le modèle traduisant le procédé d'agrégation proposé par Seckler et al. (1996b) tient compte de deux mécanismes compétitifs : agrégation 'orthocinétique' et abrasion. L'agrégation est améliorée par la diffusion de la sursaturation dans tout le réacteur tandis que l'abrasion diminue avec une faible énergie de dissipation. Le modèle développé décrit l'agrégation des fines avec les grains et reprend les résultats de travaux antérieurs : Saffman (1956) a développé une théorie sur la collision des particules dans un champ turbulent; Kusters (1991) a étendu cette théorie en considérant que les tourbillons qui ont la même taille que les particules contrôlent le processus d'agrégation.

L'efficacité est décrite par une fréquence de collision multipliée par une efficacité de collision selon :

$$\frac{dN_i}{dt} = -BJ_{ij}\beta \quad (10)$$

Dans cette expression, N_i représente la concentration en nombre de fines.

Les indices i et j représentent respectivement les fines et les grains.

B est l'efficacité de collision,

J la fréquence de collision.

β désigne la sursaturation dans le lit, décrite par

$$\beta(t) = (\beta_{in} - \beta_{out}) e^{-t/t_0} + \beta_{out} \quad (11)$$

β_{in} et β_{out} sont respectivement les sursaturations d'entrée et de sortie de lit.

La fréquence de collision est décrite de la manière suivante :

$$i = 1.29 \left(\frac{E}{v} \right)^{0.5} (r_i + r_j)^3 N_i N_j \text{ si } a < 6\lambda_k \quad (12)$$

$$= 2.36 \frac{E^{12}}{v^4} (r_i + r_j)^8 N_i N_j \text{ pour } 6\lambda_k \leq a \leq 25\lambda_k \quad (13)$$

$$J_{ij} = 6.87 E^{\frac{1}{3}} (r_i + r_j)^{\frac{7}{3}} N_i N_j \text{ pour } 25\lambda_k \leq a \leq \frac{\lambda_{macro}}{2} \quad (14)$$

$$J_{ij} = 7.09 (E \lambda_{macro})^{\frac{1}{3}} (r_i + r_j)^2 N_i N_j \text{ pour } \frac{\lambda_{macro}}{2} \leq a \approx \lambda_{macro} \quad (15)$$

λ_k est l'échelle de Kolmogorov définie comme $\lambda_k = \left(\frac{v^3}{E} \right)^{0.25}$ (m)

v est la viscosité dynamique ($m^2.s^{-1}$)

où la taille des tourbillons a est similaire au rayon r des grains de sable car ces derniers contrôlent l'hydrodynamique du lit fluidisé. λ_{macro} désigne le tourbillon le plus grand à savoir le rayon de la colonne.

L'efficacité de collision est décrite par une loi simple tenant compte principalement de l'abrasion :

$$B = B_0 \left(\frac{E}{E_0} \right)^\alpha \quad (16)$$

où E_0 est une référence arbitraire de la valeur de l'énergie de dissipation. B_0 et α sont à la fois des caractéristiques du système chimique et deux paramètres du modèle à ajuster.

L'énergie dissipée (E) est calculée par la relation :

$$E = \frac{\Delta p v_{sup}}{\rho_l L \varepsilon} \quad (17)$$

avec Δp = différence de pression (Pa)

v_{sup} = vitesse superficielle dans le lit fluidisé ($m.s^{-1}$)

ρ_l = masse volumique du liquide ($kg.m^3$)

L = hauteur du lit (m)

ε = porosité du lit

Le principal avantage de ce modèle résulte du fait qu'il est spécifique à la précipitation en lit fluidisé. Par contre, on peut objecter que le phénomène d'abrasion sur lequel il est basé est a priori opposé aux avantages du lit fluidisé. Ceci impose de vérifier les phénomènes se déroulant dans le lit fluidisé par des expériences complémentaires. On peut cependant avancer que,

plus les grains de sable sont gros (0,4-0,6 mm), plus l'énergie de dissipation est importante, ce qui diminue l'efficacité. Ainsi, il est préférable de travailler avec des grains de petite taille de 0,1-0,3 mm.